

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata

NÚCLEO DISCIPLINARIO: Ciencia e Ingeniería de Materiales/ Energía

TÍTULO: MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE MATERIALES BAJO LA COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE GAS NATURAL (GNC) E H₂.

AUTOR: Rubén A. Quille

CORREO ELECTRÓNICO DEL AUTOR: ruben.quille@fisica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: Daño por hidrógeno, motor de combustión interna, nuevos combustibles.

Introducción

Con la disminución de las fuentes de energía tradicionales hay una búsqueda mundial de nuevas fuentes sustentables de energía no contaminantes y más eficientes. En particular, uno de los problemas más acuciantes es principalmente, el de consumo de combustible y contaminación ambiental de origen vehicular. En este sentido, el uso de un combustible gaseoso híbrido, mediante el agregado de hasta 50% en volumen de hidrógeno al gas natural, se plantea, como una transición lógica y progresiva hacia el uso masivo, a largo plazo, del hidrógeno en vehículos de transporte, ya sea en motores de combustión interna o en celdas de combustible. En la actualidad las grandes compañías de fabricación de automóviles como: Ford, Volkswagen, BMW y el Laboratorio Nacional de Ingeniería y Medio Ambiente de Idaho (INEEL); se encuentran realizando diversas investigaciones sobre mezcla de H_2 con gas natural comprimido en motores de combustión interna ^{1,2}.

El proyecto de agregar H_2 al gas natural, para usarlo como combustible, en una etapa de transición, requiere varios estudios para determinar la concentración óptima de la mezcla. La mayoría de estos estudios tienen que ver con la formación de CO y NO_x , el cambio en las propiedades de combustión, la respuesta de los motores de ignición a posibles inestabilidades en la explosión, etc. Pero se observa una falta de estudio en lo que hace a la posible degradación de las aleaciones que conforman los pistones, las válvulas, los aros y los cilindros de los motores de combustión interna.

Se propone llevar adelante una investigación del efecto de las explosiones de mezclas gaseosas, con distinta concentración de H_2 , sobre los materiales usuales que conforman los motores de combustión interna y simultáneamente con variaciones en la composición. El plan de trabajo incluye la conversión de un motor de combustión interna en una cámara de combustión cíclica para el análisis de los materiales bajo condiciones de trabajo. Esta adaptación requiere la inserción de sensores de presión y temperatura en los lugares donde estén localizadas las muestras. Esto se hará a fin de determinar los parámetros físicos del medio donde se produce la exposición al hidrógeno. El interés de esta determinación va más allá del puramente académico, ya que interesa comparar el daño por hidrógeno que pueda ocurrir, con el que puede resultar en condiciones estáticas de temperatura y presión. En este sentido se implementará un dispositivo de hidrogenación que permitirá someter a las muestras a tratamientos “seudo” estáticos, esto es, a temperatura constante y masa de hidrógeno constante. Se tratará de hacer algunos experimentos a presión constante, solicitando la colaboración de otro grupo experimental del Departamento de Física.

Lo expuesto constituye parte importante del trabajo a desarrollar y contiene tarea experimental muy original a realizar: generar facilidades de tratamiento de muestras. La otra parte del trabajo, la determinación de propiedades físicas de los materiales, antes y después de los tratamientos planeados, es la parte más difícil y de hecho, completamente original. Los materiales de interés tienen una composición química complicada, eso anticipa una caracterización física que resultará compleja. Por ese motivo se considera utilizar también materiales de composición química simple, elementos y compuestos binarios, cuyo comportamiento a alta temperatura y en presencia de hidrógeno es bien conocido. Pero también en estos casos, el carácter cíclico de la combustión, con variaciones de temperatura, presión y concentración de hidrógeno, configura un escenario experimental completamente original. La colaboración de especialistas, en otras técnicas físicas y metalúrgicas de caracterización, sin duda ayudará a limitar la ambigüedad esperada.

Objetivos

El presente trabajo consiste en una investigación tendiente a determinar el posible deterioro que produciría el agregado de Hidrógeno (H_2) al gas natural comprimido (GNC) sobre las aleaciones que constituyen las partes, en contacto con el hidrógeno, de un motor de combustión interna.

Se contemplan dos procedimientos independientes y a la vez complementarios para el estudio del deterioro de los materiales: dentro de la propia cámara de combustión del motor y en un sistema de “hidrogenación” construido a tal fin.

Se estudiarán las propias piezas que conforman un motor convencional: válvulas, cilindro, pistones, aros, etc. Se prepararán también, muestras de aleaciones simples, basadas en Fe, Al ó Sn o de elementos constituyentes de las piezas del motor, insertadas en la cámara de combustión del motor. También se analizarán recubrimientos cerámicos, en particular óxidos de Zr, Ti, etc. con vistas a aplicaciones futuras.

Para analizar los cambios en los materiales bajo ciclos de explosión del motor se utilizará un motor de combustión interna de un solo cilindro. Este se modificará adecuadamente para incorporar en la cámara de explosión las muestras a estudiar. Se le incluirán tornillos sondas (TS). Las aleaciones de prueba serán incluidas de distintas maneras en el TS. Estas podrán ser generadas con forma quasi cilíndrica, utilizando horno de arco especialmente diseñado, embutidas durante la formación en el TS y luego pulidas. Los óxidos cerámicos y alternativamente las aleaciones mencionadas, serán depositadas por “dip coating”, electro deposición o sputtering, sobre sustratos que serán atornillados al TS. Obviamente, las muestras serán sometidas a un número de ciclos de explosión

adecuado al espesor de las mismas, dependiendo si ellas consisten en películas gruesas o material masivo.

Si bien interesa fundamentalmente el comportamiento de los materiales bajo las condiciones de trabajo, dependiendo de la disponibilidad de muestras, se tratará de analizar las mismas bajo atmósfera de mezcla de los gases, a distintas presiones y temperaturas.

Se dotará al motor de sensores de temperatura y de presión. Estos registros permitirán caracterizar los distintos sitios de las muestras y los valores establecidos de temperatura y presión, servirán para fijar los mismos parámetros en el caso de los experimentos con el sistema de hidrogenación.

El trabajo se centrará en la preparación de muestras y en el análisis con los métodos propios, especialmente sensibles a la presencia de defectos en materiales y a la formación de nuevas fases, las que han sido aplicadas con anterioridad al estudio de daño por hidrógeno³⁻⁶. Las principales técnicas de estudio serán técnicas de espectroscopia nuclear: Espectroscopia Mössbauer, Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) y Aniquilación de Positrones (PAS)⁷⁻¹⁰. Se utilizarán también técnicas complementarias disponibles en el grupo y en el Departamento de Física: Difracción de Rayos X, Termo calorimetría diferencial, Medidas de Resistividad, Medidas de Susceptibilidad AC y Magnetometría.

No obstante la cantidad de facilidades propias, se procurará la cooperación con grupos experimentales del país y del exterior para la primera fase de la preparación de las muestras (pre- explosión cíclica) y para el análisis posterior de las mismas.

Se han instalado en la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRLP), un par de motores de combustión interna, con un único cilindro, refrigerados por aire, con la posibilidad de insertarle muestras de diversos materiales.

Respecto de la preparación de muestras, el grupo ha preparado muestras masivas con distintos métodos y como películas gruesas y delgadas, mediante cooperación con otros laboratorios. Ahora se está implementando una facilidad de “dip coating” y otra de electro deposición.

Materiales y métodos

Preparación y tratamiento de muestras

- a) Se prepararán muestras de las partes de interés del motor: pistón, cilindro, válvulas, y aros. Estas muestras se harán cortando trozos de repuestos de forma apropiada para las técnicas de caracterización a utilizar.
- b) Se prepararán muestras de compuestos binarios, cuya respuesta a la acción del hidrógeno es conocida y donde los hidruros formados admiten fácil caracterización

con las técnicas disponibles. Estas muestras se obtendrán comercialmente o se prepararán utilizando horno de arco o facilidades de electrodeposición, electroforesis o “dip coating” en implementación.

- c) Por una parte se estudiará el comportamiento de aleaciones y compuestos al someterlos a altas temperaturas en atmósfera de hidrógeno (**TSE**: tratamiento seudo estático). Con este fin se implementará, en el Departamento de Física (FCE – UNLP), un sistema de hidrogenación, como el que se muestra en la figura 1.
- d) Por otra parte se estudiarán los mismos materiales en las condiciones de operación del motor (**TC**: tratamiento cíclico). Con este fin se montarán dos motores, monocilíndricos, refrigerados por aire, en la UTN- FRLP. Estos serán preparados para albergar varias muestras y tendrán sensores de presión y temperatura en la cámara de combustión. También se monitoreará la concentración de H_2 en el combustible. En la figura 2 se muestra un esquema del dispositivo experimental a instalar.

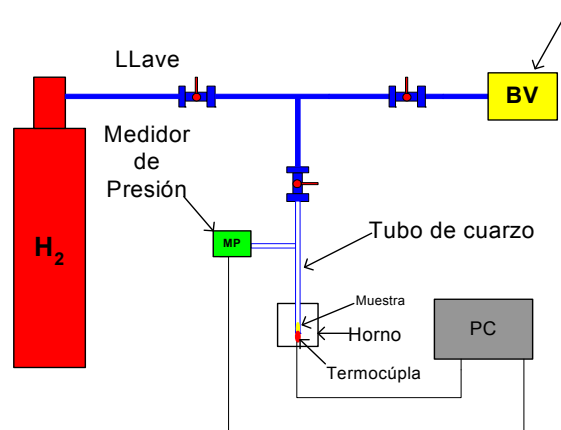


Figura 1.- Sistema de Hidrogenación

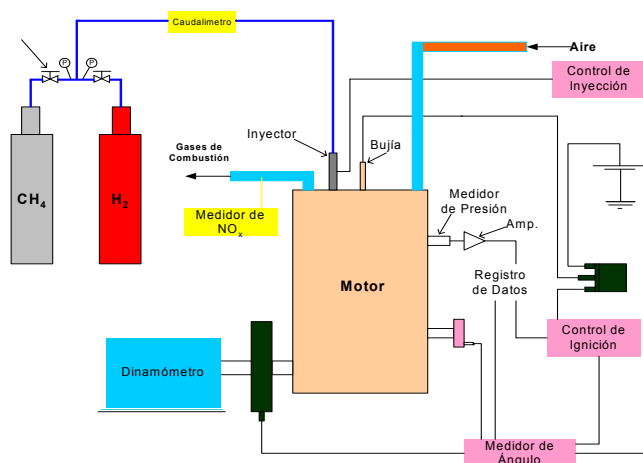


Figura 2.- Esquema de dispositivo experimental a instalar

Técnicas de caracterización

Las propiedades físicas, químicas y morfológicas de las muestras serán determinadas, cuando corresponda, con las siguientes técnicas:

Análisis químico, Análisis de dureza y metalografía (LEMIT – La Plata)

Análisis de dureza y metalografía (IFIMAT - Tandil).

Susceptibilidad magnética (solo las válvulas) (DF – La Plata)

XPS: Espectroscopia de electrones producidos por radiación X (INIFTA – La Plata),

AHM: Análisis de hidrógeno en metales, LECO RH-404 (CAB, Bariloche).

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido (CAB, Bariloche).

R: medición de resistividad. (DF – La Plata)

DRX. Difracción de Rayos X. (DF – La Plata)

PAS: Espectroscopia de Aniquilación de positrones. (DF – La Plata)

PAC: Correlaciones Angulares Perturbadas. (DF – La Plata)

MS: Espectroscopia Mössbauer. (DF – La Plata)

Debido a la complejidad esperada en los resultados a obtener en el caso de tratamientos TC, también se estudiará la modificación que sufren bajo estos tratamientos compuestos binarios cuya respuesta a la acción del hidrógeno, en condiciones pseudo estáticas o estáticas es conocida.

Muestras de Pd y de Hf_2Fe se utilizarán para comparar la concentración efectiva de Hidrógeno en el sitio de las mismas en ambos tratamientos. La cantidad de hidrógeno absorbido se medirá, en el caso del Pd, mediante la técnica PAS, mediante desorción en vacío o mediante medición de resistividad. En el caso del compuesto intermetálico Hf_2Fe , se podrán utilizar varias de las técnicas disponibles (PAC, PAS, MS, DRX, etc) y desorción.

Resultados

El proyecto fue iniciado hace pocos meses y se ha avanzado adecuadamente. Se han elegido los motores para la investigación (Fig. 3) y se han fabricado muestras de partes del motor (Fig. 4). Se ha hecho el análisis químico de las mismas (Tabla I) y observaciones metalográficas (Fig. 5). Para someter las muestras a los tratamientos de hidrogenación se diseñó y ensambló el sistema mostrado en la Fig. 1. Se trabaja en la implementación del circuito de alimentación de los motores (Fig. 2). Se han puesto a punto los equipamientos PAC, PAS y MS, y se han llevado a cabo mediciones de muestras conocidas, sin hidrogenar, para la corroboración del buen funcionamiento.



Figura 3.- Motor de combustión interna donde se efectuarán los ensayos



Figura 4 – Partes del motor, en la izquierda se muestran piezas del Pistón y en la parte derecha cilindro y aros.

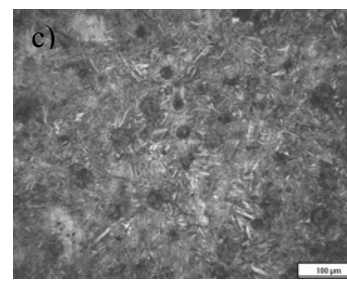
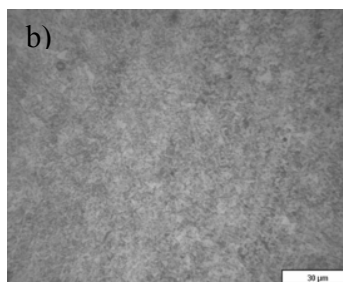
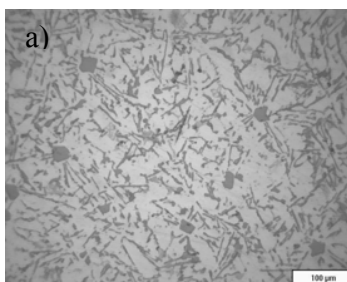


Figura 5.- Imágenes Metalográficas a) Pistón, b) Válvula de escape y c) Aro superior.

Material	Composición Química (% en peso)												
	Si	Fe	C	Cu	Mg	C	Mn	Ni	Al	P	S	Cr	Mo
Pistón	12,57	0,49		0,97	1,01			1,09	83,86				
Válvula de escape	2,60	85,86	0,44			0,44	0,39	0,38	0,02	0,02	0,01	9,55	0,74
Válvula de admisión	2,59	86,37	0,41	0,27	0,38	0,41				0,02	0,01	9,50	0,77

Tabla I.- Resultados del análisis químico de algunas partes del motor

Discusión

Las técnicas de Aniquilación de positrones (PAS), Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) y Espectroscopía Mössbauer (ME) constituyen métodos nucleares adecuados para estudiar, a nivel nanoscópico, propiedades físicas de los materiales y su modificación con el ingreso del Hidrógeno. De esta forma es posible observar la aparición de hidruros y defectos en los materiales. En la tesis de S.M. Van Eek¹² se describe la aplicación combinada de estas técnicas al caso de la hidrogenación de compuestos intermetálicos.

La técnica PAS ha sido ampliamente usada para la determinación de defectos a nivel atómico en sólidos, incluyendo vacancias y aglomerados de vacancias, dislocaciones y voids a escala nanométrica¹³. Daño por hidrógeno en hierro y aceros ha sido estudiado con esta técnica. Por ejemplo, Ohkubo et al.¹⁴, han hecho un estudio sobre acero inoxidable 316 cargado electrolíticamente con hidrógeno y el resultado sugirió que durante el proceso de hidrogenación se producían monovacancias que luego se aglomeraban en clusters microscópicos. Wu et al.¹⁵ investigaron daño por hidrógeno y deformación plástica inducida por hidrógeno en hierro de alta pureza. Estudios PAS y de microscopía electrónica de defectos en hierro trabajado en frío e hidrogenado mostraron clusters de vacancias de 1nm de radio¹⁶. Takagi et al.¹⁷ reportaron medidas en películas de hierro crecidas bajo diferentes presiones de hidrógeno y determinaron la existencia de vacancias inducidas por el hidrógeno en las películas. Recientemente, Wu et al.^{10,18} estudiaron defectos inducidos por hidrógeno y daño por hidrógeno en aceros inoxidables AISI 304 y 316.

La técnica PAC también se ha utilizado para investigar la interacción entre defectos e impurezas en sólidos y para investigación de la interacción de hidrógeno con metales^{19,20} y en compuestos intermetálicos^{3-6,21}.

La técnica de Espectroscopía Mössbauer se ha utilizado para investigar la formación de hidruros en aleaciones^{22,23}, en metales²⁴ y en compuestos intermetálicos^{5,6,25}.

Así que se puede asegurar la eficacia de las técnicas nucleares a utilizar en la investigación. Por otra parte, la comparación de los resultados a obtener, utilizando las distintas formas de tratar las muestras y diferentes concentraciones de hidrógeno, permitirán concluir sobre la influencia que tiene el trabajo mecánico cíclico sobre el daño por hidrógeno.

No se puede dejar de señalar la complejidad de la investigación encarada. Como ya se ha destacado, la aniquilación de positrones es altamente sensible a vacancias y agregados de las mismas. Sin embargo, la capacidad de PAS para distinguir entre diferentes tipos de defectos es muy limitada si las vidas medias específicas son similares. Una discriminación confiable entre trampas de positrones donde las vidas medias difieren en 50 ps requiere al menos 3×10^6 eventos de coincidencias en los espectros a analizar. Por otra parte, dada la naturaleza de los experimentos a realizar, es de esperar una variedad

de sitios de atrapamiento. Holzwarth y Schaaff hacen un análisis de esta problemática en una investigación que es menos complicada que la presente, ya que solo se trata de daño por fatiga en acero austenítico inoxidable. Esto es, se trata de un material complejo sometido a trabajo mecánico cíclico, pero no está sometido a altas temperaturas ni a atmósfera de hidrógeno. Aun así, la investigación trata con una variedad de sitios de atrapamiento que difieren apreciablemente en la energía de ligadura del positrón pero las vidas medias asociadas están en un rango de 30-40 ps. En la presente investigación se espera una mayor diversidad de componentes.

Las técnicas hiperfinas PAC y MS también producirán resultados complejos pero de análisis menos conflictivo. Con los parámetros medidos es usualmente posible identificar varias componentes o fases. En estos casos los problemas pasan por la preparación de las muestras: para MS éstas deben ser muy delgadas y para PAC se debe incluir el material radiactivo en las muestras.

Conclusiones

La aplicación de técnicas nucleares a “materiales reales” es muy compleja. Resolver esta complejidad es un desafío muy interesante. Se espera que con el concurso de algunas técnicas complementarias y mediante la comparación con tratamientos térmicos y de hidrogenación casi estáticos, efectuados sobre materiales simples, se obtenga una base amplia para la caracterización de los procesos reales.

Referencias bibliográficas

- 1- Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, <http://avt.inel.gov>
- 2- “Methane-Hydrogen Mixtures As Fuels”, G. A. Karim, I. Wierzbica and Y. Al-Alousi, J. Hydrogen Energy Vol. 21, No. 7, (1996) pp. 625- 631.
- 3- “Estudio de hidrogenación y de daño por radiación en Hf_2Fe .”, S.M. Van Eek, A.F. Pasquevich, R. Romero y A. Somoza. Anales AFA 8, 117(1996).
- 4- “Hidrógeno en intermetálicos de estructura Ti_2Ni .”, S.M. Van Eek, A.F. Pasquevich, F.H. Sánchez y M. Forker. Anales AFA 8, 121 (1996).
- 5- “Interpretation of isomer shift and quadrupole splitting in Hf_2FeHx .”, S.M. Van Eek, A.F. Pasquevich and F.H. Sánchez. Hyperfine Interactions (C)3, 289 (1998).
- 6- “Hyperfine spectroscopic study of Hf_2Fe hydrides and their thermal stability”. Forker, S. Müller, A.F. Pasquevich y S.M. Van Eek. Journal of Compounds and alloys 285,12(1999).
- 7- “Vacancy-Hydrogen Interaction in Proton-Implanted Si studied by positron lifetime and infrared Absorption Measurements”, A.Kawasuso, H.Arai and S.Okada, Mat.Sc.Forum, 255-257 (1997) 548-550.
- 8- “Volúmenes libres en nitruros e hidruros metálicos.” L.C.Damonte, M.Bab y L.A.Mendoza Zélis 88° Reunión Nacional de Física (AFA), (2003), S.C.de Bariloche, Argentina
- 9- “Studies of light alloys by positron annihilation techniques”, A. Dupasquier, G. Kögel, A. Somoza, Acta Materialia 52 (2004) 4707–4726.
- 10- “Positron annihilation study on interaction between hydrogen and defects in AISI 304 stainless steel.”, Y.Q. Chen, Y.C. Wu, Z. Wang and S.J. Wang, Rad. Physics and Chem. 76, (2007), 308-312.
- 11- “Mechanical metallurgy”, G. Dieter, 3° Edition, Mc Graw Hill , New York, 1986

- 12- "Estudios de compuestos intermetálicos e hidruros mediante técnicas hiperfinas"- S. M. Van Eek, Tesis 1997 – Universidad Nacional de La Plata.
- 13 – "Positron Spectroscopy of Solids" A. Dupaquier and A.J. Mills Jr., Editors, IOS Press, Amsterdam (1995).
- 14 – "Positron-lifetime study of electrically hydrogen charged Ni, austenitic stainless steel and Fe" Ohkubo, H., Sugiyama, S., Fukuzato, K., Takenaka, M., Tsukuda, N., Kuramoto, E., J. Nucl. Mater. 283, 858(2000).
- 15 – "Positron-annihilation study on hydrogen damage in iron of high-purity." Wu, Y.C., Tian, Z.Z., Chang, X.R., Hsiao, C.M., Scr. Metall. Mater. 25 (6), 1431(1991).
- 16 – "Characterization of hydrogen-induced defects in iron by positron-annihilation" Cao, B.S., Ichinose, H., Yamamoto, S., Li, H., Ishida, Y., Philos. Mag. A. 67 (5), 1177(1993).
- 17 – "Formation of hydrogen-induced vacancies during growth of the Fe layer studied by slow positron" Takagi, K., Furukawa, N., Kanazawa, N., Suzuki, I.R., Ohaira, T., Surface Science 514, 298(2002).
- 18 – "Hydrogen-induced defects of AISI 316 stainless steel studied by variable energy Doppler broadening energy spectra", Y.C. Wu and Y.C. Jean, Phys. Stat. Solidi A. 201, 917 (2004) ; "Positron annihilation study on hydrogen-induced defects in AISI 304 stainless steel" Y.C. Wu, X.H. Zhang and Y.C. Jean . Mater. Sci. Forum. 445–446 , 213(2004).
- 19 - "Experimental techniques. I : The perturbed angular correlation method and its application to hydrogen in metals" Weidinger A. , in "Topics in applied physics" 67, 259 (1992)
- 20 - "Some applications of perturbed angular correlation and positron annihilation to materials science". Zhu, Shengyun et al. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 272, 615(2007)
- 21 – "Perturbed-angular-correlation study of ^{111}Cd and ^{181}Ta nuclear-quadrupole relaxations in the rare-earth dihydride DyH_2 " M. Forker and U. Hütten Phys. Rev. B 53, 5396 (1996).
- 22 – "Mössbauer effect in hydrogenated Fe-Ni alloys" T Sohmura y F.E.Fujita. J. Phys. F: Met. Phys. 8, 2061(1978)
- 23 – "The effect of hydrogen on the magnetic properties of Fe-Ni base Invar alloys" T Sohmura y F.E.Fujita , J. Phys. F: Met. Phys. 10, 743(1980)
- 24 – "Mössbauer studies of metal-hydrogen systems" F.E. Wagner y G. Wortmann J. Phys. Colloques 37 C6-379 (1976).
- 25 – "Mössbauer study of the hydrogen induced martensitic transformation in high carbon Fe-C martensite and its ageing behaviour" O. N. C. Uwakweh , Ph. Bauer y J. M. R. Genin, Hyperfine Interactions 54,887 (1990).